

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月10日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/056101 A1

(51) 国際特許分類⁷: D21H 21/22, 25/06, 19/40

114-0002 東京都 北区 王子 5丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13572

(22) 国際出願日: 2002年12月26日 (26.12.2002)

(74) 代理人: 児玉 喜博 (KODAMA, Yoshihiro); 〒101-0021 東京都 千代田区 外神田 2-17-2 延寿お茶の水ビル3F Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-393488
2001年12月26日 (26.12.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 二艘木 秀昭 (NISOGLI, Hideaki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 牧原 潤 (MAKIHARA, Jun) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 大平 由紀子 (OHIRA, Yukiko) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 森井 博一 (MORII, Hirokazu) [JP/JP]; 〒

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DULLISH COATED PAPER FOR PRINTING

(54) 発明の名称: 印刷用ダル調塗工紙

(57) Abstract: A dullish coated paper for printing, wherein it is prepared by a method comprising providing a base paper containing an organic compound exhibiting the effect of interfering with the bonding between fibers of a pulp, forming a coating layer containing a pigment and an adhesive on the base paper, and subjecting the coated paper to a calendering treatment at a treating line pressure of 50 to 150 kg/cm, and it has a density of 0.90 to 1.15 g/cm³. The dullish coated paper has a high bulkiness (low density), is excellent in flexibility, exhibits high surface smoothness and high printing gloss, and is reduced in fine irregularities in gloss in a printed portion.

(57) 要約:

パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有する原紙上に、顔料及び接着剤を含有する塗工層を形成した後、処理線圧が50～150 kg/cmのカレンダー処理を行い、塗工紙の密度が0.90～1.15 g/cm³であって、嵩高（低密度）でありながら柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く、高印刷光沢度であり、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙を得る。



WO 03/056101 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明細書

印刷用ダル調塗工紙

技術分野

本発明は、印刷用塗工紙に関し、嵩高（低密度）でありながら、柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く高印刷光沢度であり、また、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙に関する。

背景技術

近年、印刷物のビジュアル化やカラー化が進み、印刷用紙の高品質化の要求が高まっている。従来、印刷仕上がり的高级感を求められていた高級美術印刷、カタログ、パンフレット、カレンダー等のみならず、例えば「ムック」と呼ばれる旅行情報、グルメ情報のガイドブック等にも写真、地図など多色印刷が多用され、色調の再現性及び画線部の光沢感が優れる用紙の要求が高まってきている。

これらの用紙は、印刷の高級感を付与するために高い印刷光沢度が求められる反面、非画線部は可読性を重視するため白紙光沢度を低く抑える必要がある。従って、白紙光沢度が高い従来のグロス調塗工紙よりも白紙光沢度が35～60%程度の範囲にあるダル調塗工紙が好まれる。また、輸送及び郵送コストの削減などのため、印刷物の軽量化に対する要求も高い。さらに、ガイドブック等は一般に旅行先や外出先で読まれることが多いため軽量の用紙が好まれるが、一方で、印刷の高級感に見合った冊子のボリューム感も求められる。

嵩高化と高印刷品質の二つの要望は相反するものであり、高品質印刷塗工紙は一般的に原紙坪量及び塗工量が多く、また、カレンダー処理による高平滑化などにより、同一坪量で比較して密度の高いものであった。印刷物の軽量化には低坪量の用紙を選択することが可能であるが、密度が同等であれば、軽量化に伴い紙

厚も低くなり、冊子のボリューム感を損なうため好まれない。

一方で、紙厚を高くして嵩高感を出すために原紙の坪量を上げることも可能であるが、規定坪量を維持するためには、その分塗工量を下げる必要があり、塗工層による原紙の被覆性が悪化していた。

これにより、画線部に微小な光沢むらを生じるため、印刷品質を著しく損ねていた。このため嵩高な、すなわち同一坪量で比較して紙厚の高い、又は同一紙厚で比較して坪量が低く、かつ高級印刷用途としての印刷品質の要求を満たす高品質な塗工紙は従来の技術の範囲内で製造することはきわめて困難であった。

また、近年、ポケットガイドと呼ばれる、版型が小さく携帯に便利な情報誌が好まれる傾向にある。これらの用紙に要求される特性として柔軟性が重要である。剛直な用紙を使用した場合、版型が小さくなるほど冊子のページをめくる際に、ページが立ち易くなり、例えば外出先などで、冊子を片手で開いて読むには非常に不便であった。

用紙の柔軟性の指標としては、クラークこわさ等が用いられるが、こわさは紙厚の3乗に比例して高くなる。嵩高化により同一坪量で紙厚が高くなる場合、こわさはそれに伴い高くなることから、用紙の柔軟性と嵩高化を両立させることは困難であった。

嵩高化のための手法としては、嵩高なパルプ及び嵩高な填料の使用による塗工紙用原紙の嵩高化、及び塗工液組成物の塗工量低減等が考えられる。

製紙用パルプとしては、化学薬品により繊維中のリグニンを抽出した化学パルプと、化学薬品を使用せずグラインダーで木材を磨り潰した碎木パルプやリファイナーで木材を解繊したサーモメカニカルパルプ等の機械パルプに大別される。一般的には、化学パルプと比較して機械パルプの方が、繊維が剛直で、低密度化には効果的である。

しかし、これらの機械パルプは、上質紙への配合は規格上問題があり、また中質紙においても、結束繊維等による紙ムケ等の印刷欠陥を生じ易いため、その配

含量には限界がある。

また、近年の環境保護気運の高まりや資源保護の必要性から、古紙パルプが配合されることが多くなっている。しかし、古紙パルプは一般的に、上質紙、新聞紙、雑誌、塗工紙等が混合されてパルプ化されることが多いため、バージン（紙に抄かれていない未使用の）機械パルプと比較して密度が高い。

以上のように、パルプ面のみで十分な用紙の嵩高化を達成することは、木材資源の保護や用紙の品質設計を考えた場合困難である。また、上述のパルプを配合したのみでは嵩高化に伴い剛度が高くなるため、用紙に十分な柔軟性を付与することは不可能であった。

そこで、塗工紙用原紙の嵩高化として嵩高な填料の使用が考えられ、例えば特開平5-339898号公報には中空の合成有機物カプセルを配合することにより低密度化する手法が開示されている。しかしながら、このような合成有機物は紙力を低下させるため、印刷時の紙ムケや断紙などの問題がある上、十分な嵩高効果を得るには高配合する必要があるため、製造原価が高くなる等の問題もあった。特公昭52-39924号公報には、シラスバルーンを用いる方法が提案されている。しかし、これは製紙用パルプとの混合性が悪く、また、それを配合した用紙も印刷むらが発生するなどの問題があった。また、以上の手法を用いても、用紙に柔軟性を付与することは不可能であった。

塗工紙の塗工層は、一般に原紙に比較して密度が高い。このため、塗工層を設けない印刷用紙と比較して塗工紙の密度は高い。塗工紙の嵩高化のためには、塗工組成物の塗工量を少なくすることによっても達成される。これは、塗工紙全体に占める塗工層の比率が小さくなるためである。

しかし、塗工層を少なくすることは、同時に塗工層による原紙の被覆性を低下させるため、白紙光沢度、平滑性、印刷光沢度などの印刷品質を低下せしめ、また、画線部に微小な光沢むらが発生して印刷品質が著しく低下するため、目標とする品質を維持しながら塗工量を減少させることには限界があった。

一般的なダル調塗工紙の製造方法は、白紙光沢度を低く抑えることを主目的とするため、塗料に配合される顔料は平均粒子径の大きい物が使用されてきた。例えば、特開平8-60597号公報に開示されているように、塗料中の顔料のうち30重量部が重質炭酸カルシウムのエスカロン1500（平均粒子径 $1.65\mu\text{m}$ ）、50重量部が二級カオリンのハイドラスパース（平均粒子径 $1.61\mu\text{m}$ ）と平均粒子径の大きい顔料が主体であり、このため用紙の平滑性、白紙光沢度及び印刷光沢度を目標としたレベルまで高めることは困難であった。

また、特開2000-345493号公報では、製紙用パルプとして機械パルプを10重量部以上含有し、填料として無定型シリカを紙重量当たり3～12重量%含有した原紙上に、顔料粒子が体積基準で $0.4\sim 4.2\mu\text{m}$ の範囲に65%以上含まれる粒径分布を有する顔料の塗工層を設け、 150°C 以上のソフトニップカレンダーで処理した艶消し塗工紙、あるいは特許第3093200号公報にあるように、塗工原紙に多価アルコールを脂肪酸エステル化合物(A)又は多価アルコールとエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり12モル未満の炭素数2～4のアルキレン基を有するエステル化合物(B)を配合した嵩高塗工紙とすることで、印刷時に紙と版面の密着不足を解決し、印刷適性を向上させることが報告されている。また、特開2001-234497号公報では、紙の密度、抄紙方向の裂断長及び抄紙方向のヤング率の3者の積が $2\times 10^{18}\sim 2\times 10^{18}\text{N}/\text{m}^4$ とすることによって、嵩高で、紙の風合いやめくり易さが良好で、印刷時の断紙がなく、印刷適正に優れた柔軟性用紙を提供することが報告された。

しかしながら、上述するように従来技術では、嵩高（低密度）でありながら柔軟性に優れ、白紙光沢度が低くても、画線部の微少なむらがなく、印刷機での作業性が良好な印刷用塗被紙を得ることが難しかった。また、特開2002-138392号公報では顔料体積基準で $0.4\sim 4.2\mu\text{m}$ の範囲に65%以上含まれる粒径分布を有し、紙の秤量、密度、抄紙方向の裂断及びヤング率の4者の積が $1.0\times 10^{21}\sim 4\times 10^{21}\text{g}^2\cdot\text{N}/\text{m}^6$ に規定することによって、嵩高で、

柔軟性に富み、断紙し難く、微小光沢むらの改善された艶消し印刷塗被紙が提案されたが、白紙光沢度が30%程度以下で低く、ダル調塗工紙は得られなかった。

以上のように、従来の技術単独又は組み合わせだけでは、嵩高（低密度）でありながら柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く、高印刷光沢度であり、また、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙を得ることは不可能であった。

発明の開示

このような状況に鑑みて、本発明の課題は、嵩高でありながら柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く、高印刷光沢度であり、また、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙を提供することにある。

本発明者らは、上記の如き困難な状況において鋭意検討を重ねた結果、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有する原紙上に、顔料及び接着剤を含有する塗工層を形成した後、カレンダー処理を行い、塗工紙の密度を0.90～1.15 g/cm³に規定することにより、嵩高でありながら、柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く高印刷光沢度であり、また、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙が得られることを見出した。

本発明者らは、嵩高なダル調塗工紙を検討する上で、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物に着目した。これを配合することにより、原紙を嵩高にしながら柔軟性を向上できることを見出した。しかし、原紙上に塗工層を形成したのみでは、本発明で目的としたような表面の平滑性が高く印刷光沢度の高いダル調塗工紙は得られず、また、画像部の微小光沢むらが発生する問題があった。そこで、本発明者らはカレンダー処理について検討した。

本発明において、カレンダー処理を行うことにより、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有する原紙上に塗工した塗工紙では、それを配合していない原紙上に同一の塗工層を同一の塗工量で塗工したものと比較して、表面の平滑性、印刷光沢度が顕著に向上することを見出した。一方で、カレン

ダー処理を行うことにより、パルプの繊維間結合を阻害する有機化合物の配合による嵩高化効果は失われてしまい、繊維間結合を阻害する有機化合物を配合していない原紙上に同一の塗料を同一の塗工量で塗工したものと同等の密度になった。

そこで、本発明者らは、塗工紙の密度を $0.90 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ にすることにより、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を配合することによる嵩高さを維持したままで、柔軟性が高く、また無配合の原紙に塗工したものに比べて塗工紙の平滑性及び画線部の印刷光沢度が高く、画線部の微小光沢むらが少ないダル調塗工紙が得られることを見い出した。

本発明において、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物は、以下の試験により選定することができる。

目的の用紙を構成するパルプ組成物に絶乾パルプ100重量部に対して0.3重量部の試験しようとする有機化合物を配合したパルプスラリーを用いて、実験用配向性抄紙機（熊谷理機社製）で、回転速度900rpmにて抄紙し、JIS 8209の方法に従ってプレス、乾燥を行った。

なお、乾燥条件については、送風乾燥機により、 50°C 、1時間処理した。この試験用紙を 23°C 、相対湿度50%の環境下に24時間放置した後、JIS P 8113に従って、引っ張り強さを測定する。引っ張り強さが低下する化合物が、本発明の繊維間結合を阻害する作用をもつ有機化合物である。

このときの低下率があまり少ないものは嵩高効果が少なく、そのため多量に添加する必要がある。低下率が大きいものは少量の添加で嵩高効果がある。

従って、引っ張り強さが低下する有機薬品であればいずれのものも使用可能であるが、0.3%配合時の低下率が5～30%のものが好ましく、特に8～20%のものが好ましい。

本発明のパルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物（以下、「結合阻害剤」と略称する）は、疎水基と新水基を持つ化合物であった、上記試験で引っ張り強度の低下作用を有するものである。

最近、製紙用で紙の嵩高化のために上市された低密度化剤（又は嵩高剤）は、本発明の結合阻害剤として適しており、例えば、WO 98/03730号公報、特開平11-200284号公報、特開平11-350380号公報等に表示される高級アルコールのエチレン及び／又はプロピレンオキサイド付加物、多価アルコール型非イオン型界面活性剤、高級脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミド、脂肪酸アミドのヒドロキシエチル誘導体、脂肪酸ポリアミドアミンなどを例示することができ、好ましくは多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、高級アルコールのプロピレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドのヒドロキシエチル誘導体等である。

販売されている嵩高薬品としては、BASF社のスルゾールVL、Bayer社のバイボリュームPリキッド、花王（株）のKB-08T、08W、KB110、115、三晶（株）のリアクトペイクといった薬品があり、単独又は2種以上を併用してもよい。

本発明の印刷用ダル調塗工紙は、嵩高で、柔軟な用紙にするために、パルプの結合阻害剤をパルプ100重量部当たり0.1～10重量部含有することが好ましく、特に0.2～1.0重量部を含有することが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の原紙には、パルプの繊維間結合を阻害する作用をもつ有機化合物以外には、通常のパルプ、填料等が配合される。本発明において原紙に配合されるパルプの種類等は特に限定されない。例えば、広葉樹クラフトパルプ（以下、「LBKP」とする）、針葉樹クラフトパルプ（以下、「NBKP」とする）、サーモメカニカルパルプ、碎木パルプ又は古紙パルプ等が使用される。

また、原紙に配合される填料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、水和珪酸、ホワイトカーボン、酸化チタン又

は合成樹脂填料などの公知の填料を使用することができる。

填料の使用量は、パルプ重量当たり 6 重量%以上が好ましい。さらに必要に応じて、硫酸バンド、サイズ剤、紙力増強剤、歩留まり向上剤、着色顔料、染料又は消泡剤などを含有してもよい。

原紙の抄紙方法については、特に限定されるものではなく、トップワイヤー等を含む長網マシン、丸網マシン等を用いて、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ性抄紙方式で抄紙した原紙のいずれであってもよく、勿論、メカニカルパルプを含む中質原紙及び回収古紙パルプを含む原紙も使用できる。

さらに、表面処理やサイズ性の向上の目的で、原紙に水溶性高分子を主成分とする表面処理剤の塗布を行ってもよい。水溶性高分子としては、酸化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、酵素変性澱粉、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の表面処理剤として通常使用されるものを単独、又はこれらの混合物を使用することができる。

また、表面処理剤のなかには、水溶性高分子の他に耐水化、表面強度向上を目的とした紙力増強剤やサイズ性付与を目的とした外添サイズ剤添加することができる。表面処理剤は、2 ロールサイズプレスコーターやゲートロールコーター、ブレードメタリングサイズプレスコーター、ロッドメタリングサイズプレスコーター又はシムサイザーやJ Fサイザー等のフィルム転写型ロールコーター等の塗工機によって塗布することができる。また、本発明に使用される印刷用塗工紙用原紙の坪量は $30 \sim 200 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

塗工層に用いる顔料としては、塗工紙用に従来から用いられている、カオリン、クレー、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸、ケイ酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料又はプラスチックピグメント等の有機顔料等を必要に応じて単独又は2種類以上混合して使用することができる。

本発明においては、嵩高でありながら、特に白紙光沢度が35～60%程度の範囲で、高印刷光沢度で、さらに画線部の微小光沢むらを低減するためには、粒子径が体積基準で0.4～4.2 μm の範囲のものが全体の65%以上含まれる粒径分布を有するカオリンを使用することが好ましく、その配合量は顔料100重量部当たり20～100重量部が好ましく、より好ましくは40～100重量部、さらに好ましくは60～100重量部である。

このように粒度分布がシャープな顔料を用いることにより顔料粒子の充填密度が低く嵩高な塗工層を形成するのに加え、板状のカオリン粒子が原紙表面に存在する微小な空隙を覆うため顔料が入り込むのを抑制し、原紙の被覆性が大幅に改善されるため、印刷光沢度が高く画線部の微小光沢むらを低減できると考えられる。

これらのカオリンは塗工組成物中の粒子が、体積基準で0.4から4.2 μm の範囲に65%以上含まれる粒径分布を有する範囲内であれば、必要に応じて1種類以上を選択して使用できる。

本発明において使用する接着剤は、塗工紙用に従来から用いられている、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体及びポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成系接着剤、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白の蛋白質類、酸化澱粉、陽性澱粉、尿素磷酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉、デキストリンなどの澱粉類、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース又はヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体などの通常の塗工紙用接着剤1種類以上を適宜選択して使用される。これらの接着剤は顔料100重量部あたり5から50重量部、より好ましくは5～25重量部程度の範囲で使用される。また、必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、着色剤、印刷適性向上剤など、通常

の塗工紙用塗料組成物に配合される各種助剤が適宜使用される。原紙上に設ける塗工層は原紙の片面又は両面に、単層あるいは二層以上設ける。

本発明の塗工量は、原紙の片面当たり $5 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $11 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。

塗料組成物を原紙に塗工するための方法としては、2ロールサイズプレスコーターや、ゲートロールコーター、及びブレードメタリングサイズプレスコーター、及びロッドメタリングサイズプレスコーター、シムサイザー、JFサイザー等のフィルム転写型ロールコーターや、フラデッドニップ/ブレードコーター、ジェットファウンテン/ブレードコーター、ショートドウェルタイムアプリーケート式コーターその他、ブレードの替わりにグルーブドロッド、プレーンロッド等を用いたロッドメタリングコーターや、カーテンコーター又はダイコーター等の公知のコーターにより塗工することができる。

また、用紙の平滑性向上、及び印刷光沢度向上、画線部の微小光沢むら改善等のため、上述の手法で得られた塗工紙をカレンダー処理する。カレンダー処理の条件としては、処理線圧を通常の処理線圧より低い $50 \sim 150 \text{ kg/cm}$ の範囲にすることが好ましい。 50 kg/cm 未満では、本発明で目的としたような高平滑、高印刷光沢度、画線部の微小光沢むらの少ないダル調塗工紙を得にくくなる。

一方で、処理線圧が 150 kg/cm を超える場合、カレンダー処理による密度の低下量が大きくなり、本発明で目的としたような嵩高を保てない傾向にある。

カレンダー処理の段数は、2～7段が好ましく、さらに好ましくは3～5段である。カレンダー処理の方法としては弾性ロールにコットンロールを用いたスーパーカレンダーや弾性ロールに合成樹脂ロールを用いたソフトニップカレンダー等、公知のカレンダー処理装置を用いることが出来る。

ソフトニップカレンダーは、合成樹脂ロール表面の耐熱温度がコットンロールに比べて高く設定することが可能なため、高温での処理が可能である。一般的な

スーパーカレンダーの処理温度が $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、ソフトニップカレンダーの場合、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ のような高温領域でのカレンダー処理が可能である。

同一の平滑性を目標とした場合、特に $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ のソフトカレンダー処理はスーパーカレンダー処理に比べて処理線圧を低く設定できることから、より低密度で平滑性の高い塗工紙が得られるため好ましい。

カレンダーのロール構成は、2本のロールがセットになって横に並んだタンデム方式であれば、それぞれの段でロールの自重の影響を最小限に抑えながら処理することが可能となるので好ましい。

また、多段のロールが垂直又は斜め方向に積み重ねられたカレンダーであっても、本発明で規定する処理線圧であれば、目標とした品質のものは得られるが、各ニップ間でニップ圧を独自に調整できる構造を有するカレンダーであれば、ロール自重の影響を最小限に抑えることが可能であるため好ましい。

処理速度は、一般的な処理速度の領域で適応できる、例えばスーパーカレンダーの場合、一般的にはオフマシンでコーターとは別の装置として設置されるケースが多いため、処理能力にもよるが $200\sim 800\text{ m/分}$ の範囲にある。一方で高温ソフトニップカレンダーの場合、オンマシンカレンダーとしてコーターの後半部分に設置されるケースもあり、その場合、コーターの生産能力にもよるが、高速なものでは 1000 m/分 を超える速度で処理されることもある。

処理速度が速いほどロールニップ間の通過時間が短くなるため、同一の平滑を目標とした場合、低速処理に比べて処理線圧を高くする必要があるが、本発明で規定する 150 kg/cm を超える処理線圧では嵩高さが失われるため好ましくない。

本発明においては、嵩高性を有し、印刷適性等の良好な印刷用ダル調塗工紙を得るために、塗工紙の密度は、好ましくは $0.95\sim 1.10\text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.95\sim 1.05\text{ g/cm}^3$ である。また、白紙光沢度は $35\sim 60$

%が好ましく、印刷光沢度は65～90%が好ましい。

以上のように、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有する原紙上に、顔料及び接着剤を含有する塗工層を形成した後、カレンダー処理を行い塗工紙の密度を0.90～1.15 g/cm³にすることによって、嵩高（低密度）でありながら、柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く高印刷光沢度であり、また画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙が得られる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

なお、特に断らない限り、例中の部及び%は、それぞれ重量部及び重量%を示す。得られた印刷用塗工紙について、以下に示すような評価法に基づいて試験を行った。

<評価方法>

（顔料の体積粒度分布測定） レーザー回折／散乱式粒度分布測定器（マルバーン（株）製、機器名：マスターサイザーS）を用いて、粒子の体積粒度分布を測定し、0.4 μmから4.2 μmの範囲に該当する粒子のパーセントを計算により求めた。

（坪量） J I S P 8 1 2 4 : 1998に従った。

（密度） J I S P 8 1 1 8 : 1998に従った。

（被覆性） 塗工紙をバーンアウト処理液（2.5%塩化アンモニウム、50%イソプロピルアルコール水溶液）に2分浸漬し、風乾後に200℃送風乾燥器内で20分加熱処理した。サンプルの塗布量むらに由来する着色むらを10人のモニターにより、◎非常に優れる、○優れる、△やや劣る、×劣るの4段階で評価した。

（白紙光沢度） J I S P 8 1 4 2 : 1998に従った。

（王研平滑度） J A P A N T a p p i N o . 5 王研平滑度試験器で測定

した。

(印刷光沢度) R I - I I 型印刷試験機を用い、東洋インキ製造株式会社製枚葉プロセスインキ (商品名 T K ハイエコー紅 M Z) を 0.30 c c 使用して印刷を行い、一昼夜放置後、得られた印刷物の表面を J I S P 8142:1998 に従って測定した。

(光沢むら) 白紙表面の微小な光沢むらを 10 人のモニターにより、◎非常に優れる、○優れる、△やや劣る、×劣るの 4 段階で評価した。

(柔軟性: ページのめくりやすさ) 白紙 100 枚を A5 版サイズに断裁し、クリップで挟んで冊子のモデルを作成し、ページをめくった際のめくりやすさを 10 人のモニターにより、◎非常に優れる、○優れる、△やや問題あり、×問題ありの 4 段階で評価した。

[結合阻害剤の選定] N B K P 30 部とリファイナーグランドパルプ (R G P) 70 部を 1 % スラリーとし、このスラリーに下記化合物 0.3 部を添加混合し、紙料を調整した。この紙料を熊谷理機社製実験用配向性抄紙機にて回転速度 900 r p m で抄紙し、J I S 8209 の方法に従ってプレス、乾燥を行った。なお、乾燥条件については、送風乾燥機により、50℃、1 時間処理し、テスト用試験紙を得た。この試験紙を温度 23℃、相対湿度 50 % で 24 時間放置した後、J I S P 8113 に従って引っ張り強度を測定した。

測定した結果を表 1 に示した。

表 1

評価薬品	引っ張り強度 (kN/m)	引っ張り強さ低下率 (%)	結合阻害適性
KB-08W (花王(株)製)	1.53	13.7	○
KB-110 (花王(株)製)	1.50	14.8	○
スルゾールVL (BASF製)	1.56	9.8	○
バイポリュームPリキッド (Bayer製)	1.59	9.7	○
リアクトペイク(三晶(株)製)	1.63	7.4	○
イソプロピルアルコール	1.73	1.7	△
澱粉	1.85	-5.1	×
カゼイン	1.89	-7.4	×
ポリエチレングリコール	1.73	1.7	△
オレイン酸	1.66	5.7	△
ポリアクリルアミド	2.00	-13.6	×
無配合	1.76	-	—

上記試験から、引っ張り強さの低下率が6%以上のものが好ましく、10%以上の低下率を示すものが特に本発明に適している。

次に上記試験から、良好な結合阻害的性を示した花王(株)製KB110の1種について印刷用ダル調塗工紙を作成して評価した。

[実施例1]

原紙の坪量125g/m²とし、顔料として重質炭酸カルシウム(ファイマテック社製、FMT90、体積分布粒径0.40~4.20μm:71.7%)40重量部、ブラジル産カオリン(リオカピム社製、カピムDG、体積分布粒径0.40~4.20μm:71.7%)60重量部からなる顔料に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.1重量部、バインダーとしてカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックスを11重量部、磷酸エステル化澱粉を4重量部加え、さらに水を加えて66重量%濃度に調整した塗工液を、塗工量が片面あたり15g/m²となるように、塗工速度500m/分のブレードコーターで両面塗工を行い、得られた塗工紙を金属ロールとコットンロールからなる12段のスーパーカレンダーを用いて、処理速度400m/分、処理線圧75kg/cm、金属ロール表面温度65℃の条件で5段処理し、印刷用ダル調塗工紙を得た以外は、実施例1と同様の方法で印刷用ダル調塗工紙を得た。

[実施例 2]

顔料として重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製、FMT 90、体積分布粒径 0.40～4.20 μm ：71.7%）20重量部、ブラジル産カオリン（リオカピム社製、カピムDG、体積分布粒径 0.40～4.20 μm ：71.7%）80重量部からなる顔料を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で印刷用ダル調塗工紙を得た。

[実施例 3]

製紙用パルプとして化学パルプを100重量部、填料として軽質炭酸カルシウムを12重量部、結合阻害剤として花王（株）KB-110を0.3重量部含有する坪量 61 g/m^2 の原紙に、顔料として重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製、FMT 90、体積分布粒径 0.40～4.20 μm ：71.7%）70重量部、微粒カオリン（エンゲルハード社製、ミラシーン、体積分布粒径 0.40～4.20 μm ：60.2%）30重量部からなる顔料に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.1重量部、バインダーとしてカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックスを11重量部、磷酸エステル化澱粉を4重量部加え、さらに水を加えて66重量%濃度に調整した塗工液を、塗工量が片面あたり 15 g/m^2 となるように、塗工速度 800 $\text{m}/\text{分}$ のブレードコーターで両面塗工を行った。得られた塗工紙を金属ロールとコットンロールからなる12段のスーパーカレンダーを用いて、処理速度 550 $\text{m}/\text{分}$ 、処理線圧 75 kg/cm 、金属ロール表面温度 65 $^{\circ}\text{C}$ の条件で3段処理し、印刷用ダル調塗工紙を得た。

[実施例 4]

処理線圧 30 kg/cm とした以外は、実施例 3 と同様の方法で印刷用ダル調塗工紙を得た。

[比較例 1]

製紙用パルプとして化学パルプを100重量部、填料として軽質炭酸カルシウムを12重量部含有する坪量 61 g/m^2 の原紙を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で印刷用ダル調塗工紙を得た。

[比較例 2]

カレンダー処理を施さない以外は、実施例 3 と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

[比較例 3]

カレンダー処理を施さない以外は、比較例 1 と同様の方法で印刷用塗工紙を得た。

[比較例 4]

処理線圧 200 kg/cm とした以外は、実施例 3 と同様の方法で印刷用ダル調塗工紙を得た。

[比較例 5]

顔料として重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製、FMT90、体積分布粒径 $0.40 \sim 4.20 \mu\text{m}$: 71.7%）30 重量部、微粒カオリン（エンゲルハード社製、ミラシーン、体積分布粒径 $0.40 \sim 4.20 \mu\text{m}$: 60.2%）70 重量部、塗工量が片面あたり 10 g/m^2 で、カレンダー線圧を 200 kg/cm 、処理段数 11 段で行った以外は、実施例 3 と同様に印刷用塗工紙を得た。

上記条件で製造した印刷用ダル調塗工紙において、坪量、紙厚、密度、塗料による原紙の被覆性、白紙光沢度、王研平滑度、印刷光沢度、画線部の光沢むら、用紙の柔軟性を評価し、結果を表 2 に示した。

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
結合阻害剤配合	(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	無配合	無配合	0.3	0.3
顔料配合	(部)								
重質炭カル: FMT90		40	20	70	70	70	70	70	70
重質炭カル: エスカロン1500									
カオリン: ミジーン				30	30	30	30	30	30
カオリン: 旭 AG		60	80						
片面塗工量	(g/m ²)	15	15	15	15	15	15	15	15
表面処理線圧	(kg/cm)	120	120	75	75	無処理	無処理	30	200
表面処理段数	(段)	5	5	3	3	無処理	無処理	3	3
坪量	(g/m ²)	155.0	156.5	91.6	92.4	92.2	92.8	91.8	92.2
紙厚	(μm)	153	152	82	78	104	93	88	77
密度	(g/cm ³)	1.01	1.03	1.12	1.18	0.89	1.00	1.04	1.20
原紙の被覆性	(目視評価)	◎	◎	○	○	○	○	○	○
白紙光沢度(表/裏)	(%)	53/55	60/60	46/44	42/42	30/29	31/31	40/36	47/47
王研平滑度(表/裏)	(sec)	1800/1900	2400/2200	1200/1100	900/950	300/300	320/310	780/700	1300/1300
印刷光沢度(表/裏)	(%)	75/78	80/82	72/71	68/65	55/54	56/55	68/65	73/73
画線部の微小光沢むら	(目視評価)	◎	◎	○	○	×	×	△	○
柔軟性	(目視評価)	○	○	○	△	△	×	○	◎

表2から明らかなように、実施例で得られる印刷用ダル調塗工紙は白紙光沢度が高くなく、嵩高でありながら柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く高印刷光沢度であり、また、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙であることが明らかである。

産業上の利用可能性

本発明により、白紙光沢度が高くなく、嵩高（低密度）でありながら柔軟性に優れ、表面の平滑性が高く高印刷光沢度であり、また、画線部の微小な光沢むらが少ない印刷用ダル調塗工紙を得ることが出来る。

請求の範囲

1. パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有する原紙上に、顔料及び接着剤を含有する塗工層を形成した後、カレンダー処理を行い、塗工紙の密度が $0.90 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ ことであることを特徴とする印刷用ダル調塗工紙。
2. カレンダーの処理線圧が、 $50 \sim 150 \text{ kg/cm}$ であることを特徴とする請求項1記載の印刷用ダル調塗工紙。
3. 白紙光沢度が $35 \sim 60\%$ であることを特徴とする請求項1または、2に記載の印刷用ダル調塗工紙。
4. パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物が、絶乾パルプ100重量部に対して該有機化合物を0.3重量部配合する原紙の引っ張り強さ（JIS P 8113に従って測定）が、該有機化合物を配合しない原紙の引っ張り強さに対して低下率が $5 \sim 30\%$ になる有機化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の印刷用ダル調塗工紙。
5. 塗工層中の顔料として体積基準で 0.4 から $4.2 \mu\text{m}$ の範囲に 65% 以上含まれる粒径分布を有するカオリンを顔料100重量部あたり $20 \sim 100$ 重量部含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の印刷用ダル調塗工紙。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H21/22, 25/06, 19/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D21H21/22, 25/06, 19/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1925-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-126999 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-345493 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 11-279988 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Full text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2003 (03.03.03)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1016755 A2 (Kao Corp.), 05 July, 2000 (05.07.00), Full text & JP 2001-055686 A & JP 2001-248100 A	1-5
Y	EP 1001082 A1 (Kao Corp.), 17 May, 2000 (17.05.00), Full text & JP 11-350380 A	1-5
P,X	WO 02/01000 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 03 January, 2002 (03.01.02), Full text & JP 2002-138392 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21H21/22, 25/06, 19/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21H21/22, 25/06, 19/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 07-126999 A (新王子製紙株式会社) 1995.05.16, 全文, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-345493 A (日本製紙株式会社) 2000.12.12, 全文, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 11-279988 A (日本製紙株式会社) 1999.10.12, 全文, (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.03.03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 裕美子

4S

9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1016755 A2 (Kao Corporation) 2000. 07. 05, 全文 & JP 2001-055686 A & JP 2001-248100 A	1-5
Y	EP 1001082 A1 (Kao Corporation) 2000. 05. 17, 全文 & JP 11-350380 A	1-5
PX	WO 02/01000 A1 (日本製紙株式会社) 2002. 01. 03, 全文 & JP 2002-138392 A	1-5